

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

15

(11)Publication number : 52-036588

(43)Date of publication of application : 19.03.1977

(51)Int.Cl.

C10M 3/40
C10M 3/44
C10M 3/08
// B22C 3/00
B29C 1/04

(21)Application number : 50-113440

(71)Applicant : DAIKIN IND LTD

(22)Date of filing : 18.09.1975

(72)Inventor : HORIUCHI NORIO
KAI SHINICHIRO
SHINJO MASAYOSHI

(54) RELEASE AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: Release agent to be used at the production of molded products of synthetic resins, rubbers, cement, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO



(第4000)

特 許 願

昭和50年9月18日

特許庁長官 齋藤英雄 殿

1. 発明の名称

離型剤

2. 発明者

茨木市園田町10番20号

堀内 紀男
(ほか2名)

3. 特許出願人

大阪府北区梅田8番地新阪会ビル
(285) ダイキン工業株式会社

代表者 山田 稔

4. 代理人

大阪市東区平野町2の10平和ビル 電話06(203)0941番

(6521) 弁理士 三 枝 英 二
(ほか1名)

5. 添附書類の目録

- | | |
|----------|-----|
| (1) 委任状 | 1 通 |
| (2) 願書副本 | 1 通 |
| (3) 明細書 | 1 通 |
| (4) 図面 | 1 通 |



方式審査

50 113440

明 細 書

発明の名称 離型剤

特許請求の範囲

- 1 a) 炭素数4~20のパーフルオロアルキル基含有りん酸エステル若しくはその塩及び
- b) 界面活性剤又はこれら(a)、(a)に加えて
- c) シリコンオイル及び/又はd) 沸点が100℃以上の高度に弗素化された有機化合物を水性媒体中に溶解若しくは分散させたことを特徴とする離型剤。

発明の詳細な説明

本発明は離型剤、更に詳しくは合成樹脂又はゴム(以下合成樹脂といい、又それらの発泡体をも含む)等の高分子物質又はセメント、セラミックス等の成型物製造の際に使用される離型剤に関する。

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-36588

④公開日 昭52.(1977) 3.19

②特願昭 50-113440

②出願日 昭50.(1977) 9.18

審査請求 未請求 (全13頁)

庁内整理番号

7003 4A
6845 39
6613 37

⑤2日本分類

1301E3
11 A213
25(5)A01

⑤1 Int. Cl²

C10M 3/40
C10M 3/44
C10M 3/0811
B22C 3/00
B29C 1/04

従来例えばシリコンオイル、鉱物油、パラフィンワックス、脂肪酸誘導体、グリコール等の天然若しくは合成化合物や、タルク、マイカ等の無機物等が高分子物質やセメント、セラミックス等の成型の際の離型剤として使用されている。一般にこれらの離型剤は被成型物が導入される以前に型に塗布され、離型寿命の短い場合には毎回導入前に塗布されるのが普通である。シリコンオイルは離型性が良好なため最も普遍的に使用されている離型剤であるが、この場合でもウレタンやエポキシ樹脂のように接着性の強い物に使用する場合は酸化珪素の微粉末等を添加して離型剤膜の強度を改良したものをしかも多量に塗布する必要がある。この様に多量に塗布することは離型剤の被成型体への移行を招き、成型物表面の後処理、例えば塗

装や接着処理が不可能になるばかりでなく、コスト面からも望ましいことではない。

又パーフルオロアルキル基を含有するりん酸エステルはその低表面エネルギー性の故に、撥水撥油剤、界面活性剤等への用途を見出しつつあり、一般的には離型性を有することも公知である。しかし本発明者等が上記物質を離型剤として実用すべく検討した所、この化合物をアルコール性溶液や水性液として型に塗布するときは或る程度の離型性を発揮するが、このような溶液では成型用型へ塗布した場合濡れ性が非常に悪く型表面を均一に濡らすことができず、実質的にはこの化合物単独で離型剤として使用することは困難であることが判明した。特にパーフルオロアルキル基含有りん酸エステルの濃度が数パーセント以下の場合に

-3-

即ち本発明は、(a) 炭素数4~20のパーフルオロアルキル基含有りん酸エステル若しくはその塩及び(イ) 界面活性剤又はこれら(イ)、(ロ)に加えて(ニ) シリコンオイル及び/又は(ハ) 沸点が100℃以上の高度に弗素化された有機化合物を水性媒体中に溶解若しくは分散させることを特徴とする離型剤に係る。

本発明の離型剤は型に塗布したときに、いわゆるはじき現象がなく優れた離型性能と離型寿命を発揮する。又本発明離型剤は水性系であるため、有機溶剤系に比して引火性、毒性等が全くないから、その取扱いや管理が容易で且つ安価である。更に本発明離型剤の特筆すべき性質として液状のシリコンオイルや高度に弗素化された有機化合物を混合した場合にも液状特有の「ベタツキ感」が

-5-

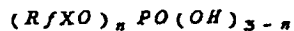
は、このいわゆるはじき現象が特にひどく、例えば10%の高濃度にすれば、はじき現象は比較的軽微であるが経済性を考えると、とうてい使用できるものではない。

本発明者等は上記従来の離型剤の欠点を改善すべく鋭意研究を重ねた結果、前記パーフルオロアルキル基含有りん酸エステル若しくはその塩に界面活性剤を添加した水性液、又はこの水性液に更にシリコンオイル及び/又は高度に弗素化された有機化合物を添加した水性液を用いることにより、従来離型剤の有する欠点を全て解決できること、更に離型剤濃度が1%以下の低濃度でも十分使用でき、しかも予期に反して潤滑性能の向上と離型寿命の延長も達成できることを発見し本発明を完成した。

-4-

なく、このため被成型物への離型剤の転写が殆ど見られない特徴を有し、しかも潤滑性が改良されている点が挙げられる。

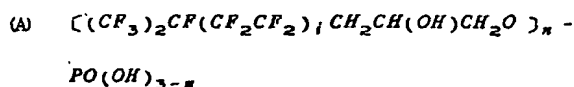
本発明で使用されるパーフルオロアルキル基含有りん酸エステルはりん酸(オルトリン酸、化学式 H_3PO_4 又は $PO(OH)_3$)の3つの水酸基の水素原子の1~3個が、炭素数4~20のパーフルオロアルキル基を一部に有する有機基で置換された化合物を指し、この化合物の例としては例えば一般式



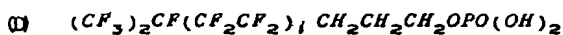
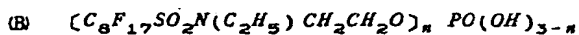
(式中Rfは炭素数4~20のパーフルオロアルキル基、Xは $-CH_2CH(Z)C_mH_{2m}-$ 又は $-SO_2N(R')C_6H_4-$ で表わされる二価の有機基、ここでZはH, CH_3 , C_2H_5 , Cl又はOR(RはH,

-6-

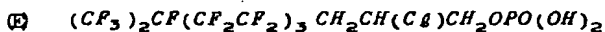
CH_3 , C_2H_5 , COCH_3 , COC_2H_5 又は $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 若しくはその塩), m は 0 ~ 4 の整数、 R' は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 l は 1 ~ 4 の整数、 n は 1 ~ 3 の整数) で表わされる化合物を挙げることができる。之等パーフルオロアルキル基含有りん酸エステルの例を更に具体的に示すと以下のようである。



$l = 3$ 以上の混合物



$l = 3$ 以上の混合物



-7-

酸エステル及びその塩を単独でも或いは2種以上併用して使用することもできる。

次に本発明で使用する界面活性剤としては、通常のアニオン性、カチオン性、ノニオン性及び両性の界面活性剤のいずれをも挙げることができ、特に限定はない。之等各種の界面活性剤の例を挙げれば次の通りである。

アニオン性界面活性剤

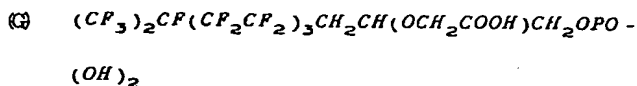
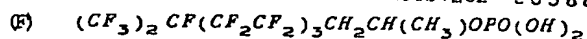
高級脂肪酸アルカリ塩、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルりん酸エステル、含弗素カルボン酸、含弗素スルホン酸等

カチオン性界面活性剤

高級アミンハロゲン酸塩、ハロゲン化アルキルピリジニウム、第4級アンモニウム塩等

-9-

特開昭52-26588(3)



本発明においては上記一般式で表わされるパーフルオロアルキル基含有りん酸エステルの塩をも使用することができる。塩の具体的例示としては例えばアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等を挙げることができる。之等パーフルオロアルキル基含有りん酸エステル若しくはその塩のうち好ましいものは、 R' が炭素数 7 ~ 20 のパーフルオロアルキル基であり、 X がアルキル基又は OH , $-\text{OCH}_2\text{COOH}$, $-\text{SO}_2\text{N} <$ 等の極性原子団を有し、 m 及び l が 1 ~ 3 の整数であるりん酸エステル及びその塩である。本発明においては上記一般式で表わされるパーフルオロアルキル基含有りん

-8-

ノニオン性界面活性剤

ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ソルビタンアルキルエステル、シュガーエステル類等

両性界面活性剤

ベタイン型、イミダソリン型等を含む、2級、3級アミンや4級アンモニウム塩型等

アニオン基としてはカルボン酸、硫酸エステル、スルホン酸、りん酸エステル型が有用である。

本発明においては之等界面活性剤の1種又は2種以上を使用することができ、離型剤の使用目的に応じて例えば溶解性、耐熱性、被成型物との非反応性等を考慮して選択される。好ましい界面活

-10-

性剤は、パーフルオロアルキル基含有りん酸エステルとイオンのに反応するカチオン性窒素原子を有し、更に同一分子内に親水性基を有する、例えばポリオキシエチレンアルキルアミン型やバタイン型のものであり、之等は型金属の防蝕性、パーフルオロアルキル基含有りん酸エステルの溶解性の面で優れている。

界面活性剤の使用割合は界面活性剤の種類、界面活性剤添加離型剤の水性媒体に対する濃度等により異なり一概に定められるものではなく、広い範囲に亘つて使用することができる。該使用量は好ましくはパーフルオロアルキル基含有りん酸エステル1重量部に対し0.05~0.5重量部、より好ましくは0.1~0.3重量部が適当である。但し1重量部以上界面活性剤を添加しても特に離型性

-11-

酸アンモニウム、パーフルオロオクチルスルホン酸カリウムあるいは $RfCH_2CH(OH)CH_2NH(CH_2)_2NH-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ のようなパーフルオロアルキル基を含有するがりん酸エステルでない他の低分子量物にも見られない大きな特徴である。

本発明離型剤は前記パーフルオロアルキル基含有りん酸エステル及び界面活性剤を水性液としたものおよび更にシリコンオイル及び/又は高度に弗素化された有機化合物を含有せしめて水性液としたものを包含するが、後者のシリコンオイル及び~~又は~~高度に弗素化された有機化合物を含有する場合には、対象物の種類によつてはとくに離型寿命の点で相乗的な効果が得られることがわかつた。

用いられるシリコンオイルとしては室温で液状又は半固体状の沸点100℃以上、融点150℃

特開 昭52-36588 (4)

能、離型寿命が低下することはない。

界面活性剤の中には若干の離型性能を有するものもあるが、本発明の比較例にも示した様に、実施例と比較すればその離型性は問題にならない程悪いものであり、更にこれら界面活性剤をシリコン系離型剤に添加した場合には、無添加のものと比較して離型性能は低下することが知られている。これに反してパーフルオロアルキル基含有りん酸エステルに界面活性剤を添加した組成では、パーフルオロアルキル基含有りん酸エステル単独組成のものより数段優れた相乗効果を示し更にパーフルオロアルキル基含有りん酸エステル単独では到底実用できない低濃度まで使用範囲が拡大され、その経済的な効果は非常に大きいものである。この優秀なる効果は例えばパーフルオロオクタン

-12-

以下の非硬化形のポリシロキサンで、側鎖にはアルキル基、フロロアルキル基、フェニル基等を有するものが好ましく、より好ましくはメチル基含有量の高いものが望ましい。

又高度に弗素化された有機化合物(以下高弗素化合物と略す)とは沸点が100℃以上の弗素化され得る原子が高度に弗素化されたものをいう。この様な化合物としては例えば $H(CF_2CF_2)_nCF_3$ 、 $((CF_3)_2CF(CF_2)_n)_2$ 、 $Cl(CF_2CF_2)_nCHF_2$ の如く高度に弗素化されたアルキル化合物、ヘキサフルオロプロペンオリゴマーの如きインナーオレフィン類及びその誘導体、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_nCHFCF_3$ 又は $F(CF_2CF_2O)_nCHFCF_3$ の如きヘキサフルオロプロピレンオキサイド又はテトラフルオロエチレンオキサイド等のポリエーテル類、 $(C_4F_9)_3N$ の如

-14-

-13-

き高度に弗素化されたアミン類等を挙げることであり、更に具体的には $(CF_3)_2CF(CF_2)_4CF(CF_3)_2$ *b.p.* 207°C、 $CF_3(CF_2)_4CCl_3$ *b.p.* 143°C、 $Cl(CF_2CFCF_2)_3Cl$ *b.p.* 203°C、 $C_2F_5CFCF_2CF_2CF_2$ *b.p.* 119°C、 C_9F_{20} *b.p.* 125°C、 C_9HF_{19} *b.p.* 138°C、 $CF_2Cl(CF_2)_5CHF_2$ *b.p.* 123°C、 $CHF_2(CF_2)_7CF_2Cl$ *b.p.* 162°C、 $C_{11}HClF_{22}$ *b.p.* 191°C、 $CF_3(CF_2)_2CF(CF_2)_4CF_2$ *b.p.* 123~126°C、 $CF_2(CF_2)_4CF(CF_2)_3CF(CF_2)_4CF_2$ *b.p.* 225°C、ヘキサフルオロプロペントリマー *b.p.* 110~114°C、テトラフルオロエチレンペンタマー *b.p.* 130~132°C、パーフルオロデカリン *b.p.* 142°C、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン *b.p.* 102°C、 $F(CF(CF_3)CF_2O)_4CH_2CF_3$ *b.p.* 193°C、

-15-

良い。各使用割合が上記0.05~5重量部の範囲内にあるときは、得られる離型剤の被成型物への転写が少なく、又ベタツキもなく、且つ優れた離型性が達成されて好ましい。

本発明の離型剤を調製するにはパーフルオロアルキル基含有りん酸エステル若しくはその塩及び界面活性剤を実質的に水性媒体中に溶解若しくは分散させれば良い。そのためには一般にはりん酸エステルは直接水には溶けにくいので、これを水に溶かすには、例えばまずりん酸エステルを溶かすことのできる水溶性の有機化合物、例えばアセトン等のケトン類あるいはイソプロパノール等のアルコール類等に溶かした後、その有機溶液を水に溶かすことによつて水に溶解又は分散させ、次いでこれに界面活性剤を添加して攪拌するのが好

-17-

$(C_4F_9)_3N$ *b.p.* 174°C等を例示することができる。これらの大部分は常温で液状であるが、一部固体のものも含まれる。融点は150°C以下である。シリコンオイル及び高弗素化合物はいずれも室温で液体又は半固体であつて沸点が100°C以上、融点が150°C以下のものであるが、被成型物の成型温度が高い場合には、更に高い沸点の化合物を使用する必要があるが、室温硬化成型の場合にも沸点が100°C以下の化合物を使用すると揮発ロスが多く不適当である。

シリコンオイル及び高弗素化合物の使用割合は広い範囲に亘つて定めることができるが、好ましくはそれぞれ前記したパーフルオロアルキル基含有りん酸エステル1重量部に対して0.05~5重量部、より好ましくは0.2~3重量部とするのが

-16-

ましい。又りん酸エステルは上記方法により水に溶解又は分散後、アルカリ成分を加えて塩として使用することもできる。

上記2成分の他にシリコンオイル及び／又は高弗素化合物を配合した離型剤を調製するときは、りん酸エステルはアルコール系、ケトン系溶剤、ジメチルホルムアミド等の極性の強い溶剤に可溶であり、一方シリコンオイル及び高弗素化合物は極性の小さい炭化水素系やハロゲン化炭化水素系溶剤にむしろ溶けやすい。従つて例えばシリコンオイル及び／又は高弗素化合物を常法に従い、あらかじめ水性エマルジョンに分散しておき、りん酸エステルも乳化剤を添加して水に可溶化させたのち、両者を混合するのが好適であるが、乳化剤を適切に選択して、同時に乳化分散させることも

-18-

可能である。

本発明の離型剤を型に適用する場合の該離型剤（パーフルオロアルキル基含有りん酸エステルと界面活性剤の総和又はこれに更にシリコンオイル及び／又は高弗素化合物を加えた総和）の水性媒体中における濃度は、離型剤の使用目的によつて異なり、1回の離型だけを目的とする場合は通常0.1重量％以下で十分であるが、一度の離型剤塗布で特に寿命を長期間要求する場合には、通常0.5～2.0重量％、好ましくは1～10重量％が適当である。

本発明の離型剤には更に必要に応じて離型剤塗布被膜を強固にする目的のため、酸化珪素、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、弗化カーボン等の粉末を添加したり、ポリビニルアルコールや

-19-

次に本発明の実施例を挙げる。単に部及び％とあるはそれぞれ重量部及び重量％とする。

実施例 1

第1表の組成の離型剤を調製し、エポキシ樹脂の成型における離型試験を行なつた。以下離型剤の調製、離型試験方法およびその結果の順に説明する。

〔離型剤の調製〕

(1) りん酸エステル水溶液の調製

上記（第7頁）に例示したAの構造を有するパーフルオロアルキル基含有りん酸エステル（ただし n が1～3で平均値1.4の混合物）10部を、60℃に加熱したアセトン5部とイソプロパノール20部との混合液に加えて溶解させる。この溶液35部に水65部

-21-

酢酸ビニル樹脂等の増粘被膜形成剤等を添加することも可能である。

本発明において離型の対象となる成型物の原材料としては、例えばポリウレタン、クロロブレンゴム、ポリカーボネート、弗素ゴム、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂等の合成樹脂若しくは合成ゴム、適宜の天然樹脂若しくは天然ゴム等が挙げられる。

本発明離型剤を型に塗布するには通常公知の方法を用いれば良く、例えば離型剤を型に浸漬、吹付、刷毛塗り等により、或いは布に浸み込ませて塗りつけることにより塗布して、媒体を蒸発除去すれば良い。成型対象物によつては、媒体の蒸発をしなくても良いことがあるが、ウレタン樹脂の成型などでは、完全に蒸発除去しなければならない。

-20-

を加えよく攪拌して溶解させ、 pH が約2～3の酸性を呈する水溶液を得る。次にこの水溶液をアンモニア水で中和する。

(2) りん酸エステルと界面活性剤とを含む離型剤の調製

(1)の水溶液に、ポリオキシエチレンアルキルアミン系界面活性剤「ニツサンナイミンS-220」（日本油脂製）を、りん酸エステル1部に対して界面活性剤の使用量が0.25部となるように添加して攪拌し、これを基礎として2成分（離型剤）の濃度がそれぞれ第1表記載のとおり0.05～5％となるように水で希釈する。

(3) りん酸エステル、界面活性剤およびシリコンオイルを含む離型剤の調製

-22-

(2)で調製した離型剤溶液にシリコンオイルを約35%含有する水性エマルジョンである「シリコンエマルジョン KM-220」(トーレスリコン社製)を、りん酸エステルに対するシリコンオイルの使用量が第1表の割合となるように添加し攪拌し、これを3成分(離型剤)の濃度が第1表の0.5~3%となるように水で希釈する。なお前記の市販シリコンエマルジョン中には少量の界面活性剤が含まれているので、本例の3成分系の場合にはこれが上記(2)の界面活性剤にプラスされることとなる。

(4) 比較例としての離型剤の調製

上記(1)のりん酸エステル水溶液を濃度0.5%および1%まで水で希釈したものおよび上記(3)で用いたシリコンエマルジョンを水で希釈して

-23-

金型に注入し、常温で2時間放置後、100℃で1時間加熱して硬化させた後、ピンを引張つて成型物(円板)を金型から取出し、そのときの手感で離型性能を下記規準で判定する。

離型性能判定規準

- 5 殆ど力を加えなくても成型物が型から取れる。
- 4 軽い力を加えれば取れる。
- 3 少し力を加えれば取れる。
- 2 力を加えても取れにくい。
- 1 成型物が金型に接着してしまつて、力を加えても全く取れない。

離型寿命は離型剤を1回塗布後、更に塗布を行なわずに離型性が悪化するまで行なう。即ち

-25-

濃度3%としたものを調製する。

(離型試験および結果)

上記の様にして得られる各離型剤を用いてエポキシ樹脂の離型試験を行つた。第1表に離型剤組成及び離型試験結果を示す。尚離型試験方法は次の通りである。

1 試験用エポキシ樹脂の組成

エポコート #828 (シエル化学製) 100部

トリエチレンテトラミン 10部

2 金型及び成型条件

鋼金型へ各離型剤を刷毛塗りし風乾する。

金型は寸法が直径40mm, 厚さ2mmの径みを有する円板成型用で、中央部に硬化後成型品を取り出しやすくするためのピンを立てておく。上記エポキシ樹脂組成をよく混合して

-24-

上記判定規準で3以上の場合は離型剤を塗布せずに成型を繰り返す。2以下になつた1つ前の成型回数を離型寿命とする。離型性は離型寿命に近いところで急激に低下し、その点までは殆ど同じ離型性を示す。表の離型性の値はこうして測定したときもつとも多数回表われた離型性の判定値である。

第 1 表

	りん酸エステル1部に対する		離型剤 濃度(%)	離型 性能	寿命 (回)
	界面活性剤 使用量(部)	シリコンオイル 使用量(部)			
実 施 例	0.25	0	5	5	6
	0.25	"	3	5	6
	0.25	"	1	5	5
	0.25	"	0.5	5	4
	0.25	"	0.1	5	4
	0.25	"	0.05	4	3
	0.25	5	3	5	4
	0.25	3	3	5	8
	0.25	3	0.5	5	6
	0.25	0.5	3	5	6
比 較 例	りん酸エステルのみ		1	3	2
	"		0.5	2	0
	シリコンオイルのみ		10	1	0
	"		3	1	0

-27-

添加し5分後に撈拌を止め、更に5分間減圧に保持する。一方上記金型に離型剤を刷毛塗り風乾燥後120℃に加熱しておく。この加熱した金型に上記ゴム組成液を注入し、120℃で50分間加熱して硬化させる。離型性能及び離型寿命を実施例1の方法と同様にして判定する。

実施例 2

用いて

実施例1と同じ成分を下記第2表の成分および濃度の離型剤を作成し、得られた離型剤を用いてウレタンゴムの離型試験を行つた。第2表にその結果を示す。尚離型試験方法は次の通りである。

1 試験用ウレタンゴムの組成

コロネート 4048(日本ポリウレタン製) 100部

ニツポラン 4038(") 5.5部

2 金型及び成型条件

直径40mm、厚さ2mmの鉄製の金型で中央に成型品を手で引き出すためのL字形の針金の取手を立てたものを使用する。

コロネートを75℃、5~10mmHg減圧下で撈拌脱気し温度を80~85℃に上昇させ、ニツポランを減圧下撈拌しながら急速に

-28-

第 2 表

	りん酸エステル1部に対する		離型剤 濃度(%)	離型 性能	寿命 (回)
	界面活性剤 使用量(部)	シリコンオイル 使用量(部)			
実 施 例	0.25	0	1	4~5	4
	0.25	0	3	5	4
	0.25	5	1	5	5
	0.25	2	1	5	5
	0.25	2	3	5	7
	0.25	0.5	1	5	5
	0.25	0.5	3	5	5
比 較 例	シリコンオイルのみ		1	1	0
	"		30	1	0
	りん酸エステルのみ		1	4	1
	"		3	4	2

-30-

-29-

実施例 3

下記第3表の各成分および配合割合の離型剤を用いて下記の方法により硬質ウレタンフォームの離型試験を行つた。第3表にその結果を示す。

なお、離型剤の調製方法は概ね実施例1と同様であるが、各成分の種類および調製方法の異なる点について次に示す。

〔離型剤の成分および調製方法〕

使用したりん酸エステルは第3表に示したとおりであり、第3表においてA, B, ……の記号は上記(第7~8頁)に例示した構造を示す表中の「 R 」は「 R 」式における「 R 」の値である。これらの化合物は塩と記載したもの以外は水に実施例1の(1)に示した方法によつて水に溶解して使用する。

-31-

記号	商 品 名	内 容	製造又は販売会社
①	ニツサツナイミク S-220	ポリオキシエチレンアールアミン	日本油脂株
②	ニツサツノニオン O-2	ポリオキシエチレンモノオレート	“
③	ニツサツノニオン HS208	ポリオキシエチレンオクチルアールエーテル	“
④	ニツサツラツクス K-40	ポリオキシエチレンアールアールエーテル硫酸エステル塩の約3.5%水溶液	大日本インキ株
⑤	MEGAFAC 142	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NR}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	第一工業製薬株
⑥	ノイザン EA-80	ポリオキシエチレン・アールアール・アールエーテル	—
⑦	—	ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	—

-33-

使用した界面活性剤は記号により第3表に示し

たが、これらの内容は次のとおりである。また第3表中の使用量はりん酸エステル1部に対する使用割合を示す。

-32-

使用したシリコンオイルおよび高弗素化合物も同様に記号で第3表に示したとおりである。これらの内容と製造又は販売会社は次のとおりである。

記号	商 品 名	内 容	製造又は販売会社
イ	シリコン SH200	—	トーレスリコン株式会社
ロ	フッシリコン FS1265	—	トーレスリコン株式会社
ハ	シリコンエマルジョン SH-7036	約35%水性エマルジョン	トーレスリコン株式会社
ニ	ダイフロイル No.1	$C_8(CF_2CF_2)_3CF_3$ を主成分とする液体	ダイキン工業株式会社
ホ	—	ヘキサフルオロプロピトリマー	—
ヘ	—	$(CF_3)_2CF(CF_2)_8CF_3$	—
ヘ	—	$F(CF_2CF_2O)_4CH_2CF_3$	—

-35-

離型剤の調製も同様であつて、予めシリコンオイル又は高弗素化合物の水性エマルジョンを上記の方法によつて作つておき、ここへ界面活性剤を添加する。

(離型試験方法)

1 試験用硬質ウレタンフォームの組成

A 液

PPG-SU-450L(三井東圧製ポリオール)	100部
CCl_3F (発泡剤)	44部
トリエチレンジアミン	0.3部
N,N-ジメチルエタノールアミン	1.5部
L-5320(日本ユニカー製整泡剤)	1.5部

B 液

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 115.4部

2 試験条件

-37-

第3表中の使用量は、りん酸エステル1部に対する各使用割合を示す。

これらシリコンオイルおよび高弗素化合物を含有する離型剤を作る場合には、これらのものにあらかじめ第3表の該当する界面活性剤を約10%加えて高速攪拌しつつ水を徐々に添加し、シリコンオイル又は高弗素化合物濃度約30%のエマルジョンとしておき(ただし市販の形がエマルジョンのものはその必要はない)これを実施例1の(1)の処法によつて調製したりん酸エステル水溶液に加えて攪拌する。

なお比較例として、りん酸エステルのみの場合、りん酸エステルを含まず、シリコンのみの場合(但しトルエン溶液)およびシリコン又は高弗素化合物と界面活性剤のみの場合について示したが、これら

-36-

アルミ板上に離型剤を刷毛塗りし風乾する。

次いで上記A、B液を混合し、直ちに該アルミ板上へ傾斜し25℃室温下に発泡硬化させる。1時間放置後離型性能を手感にて次の規準により判定する。

離型性判定規準

- 5 アルミ板を傾斜するだけで取れる。
- 4 手で殆ど力を加えずに取れる。
- 3 手で力を入れれば取れる。
- 2 手で取ろうとしたとき、アルミ板と接した面の一部が接層、破壊する。
- 1 手で取ろうとしたとき、アルミ板と接した面の殆ど全面が破壊する。

-38-

第 3 表

実験番号	りん酸エステル		界面活性剤		シリコン又は高弗素化合物		離型剤濃度(%)	離型性能	寿命(回)
	種類	量	種類	使用量(部)	種類	使用量(部)			
1	A	1	①	0.33	-	0	1	5	15
2	A	1	⑤	0.1	④	1	1	5	17
3	4ONH ₄ 塩	2	①	0.33	-	0	1	5	13
4	A	3	①	0.33	-	0	1	5	11
5	A	1~3 (平均1.4)	①	0.33	-	0	1	5	13
6	4ONH ₄ 塩	-	②	1	④	2	1	5	16
7	4O ₂ I ₂ /-N ₂ アミン塩	-	②	0.1	-	0	1	4~5	13

-59-

実験番号	りん酸エステル		界面活性剤		シリコン又は高弗素化合物		離型剤濃度(%)	離型性能	寿命(回)
	種類	量	種類	使用量(部)	種類	使用量(部)			
17	GONH ₄ 塩	1	④	0.33	-	0	1	5	12
18	4ONH ₄ 塩	1~3 (平均1.4)	③	0.29	④/N ₂ -2/3	2.5	1	5	14
1	A	1~3	-	-	-	-	1	3	2
2	4O ₂ I ₂ /-N ₂ アミン塩	-	-	-	-	-	1	3	1
3	BONH ₄ 塩	1	-	-	-	-	1	4	2
4	-	-	④のみ(ただしトルエン溶液)				3	3	0
5	-	-	④/② = 5/1				3	2	0
6	-	-	④/③ = 5/1				3	3	0
7	-	-	④/⑤ = 5/1				3	4	1
8	-	-	④/⑥ = 2/1				3	2	0

注) ④ パーフロロオクタタン酸アンモニウム

-61-

実験番号	りん酸エステル		界面活性剤		シリコン又は高弗素化合物		離型剤濃度(%)	離型性能	寿命(回)
	種類	量	種類	使用量(部)	種類	使用量(部)			
8	A	1~3 (平均1.4)	②	1	④	1	1	5	15
9	4ONH ₄ 塩	-	⑤	0.25	④	3	1	5	17
10	B	1	③	0.25	-	0	1	5	10
11	B	1	⑥	0.25	④	2	1	4~5	9
12	B	1~2	②	0.5	④	1	1	5	12
13	C	1	⑤	0.25	④	1	1	4~5	6
14	D ₂ O ₂ 塩	1	⑦	0.25	-	0	1	4~5	7
15	E	1	③	0.33	-	0	1	4~5	8
16	FONH ₄ 塩	1	-	0	④	3	1	5	10

-60-

実施例 4

りん酸エステル A の NH₄ 塩 1 部に対してポリオキシエチレンアルキルアミン系界面活性剤「ニッサンナイミン S-215」0.2 部を用いて実施例 1 と同様にして、濃度 1% の離型剤を作成する。この離型剤を用いて弗素ゴムの剥離試験を行った。剥離試験方法は次の通りである。

1 試験用弗素ゴムの組成

ダイエル G701 (ダイキン製弗素ゴム) 100 部
 MAT-カーボンブラック粉末 20 部
 酸化マグネシウム粉末 3 部
 水酸化カルシウム粉末 6 部
 弗素ゴム用加硫剤 V-5 (ダイキン製) 0.5 部

2 成型、加硫条件

30 mm × 60 mm × 1 mm のアルミニウム板を上

-62-

記離型剤で刷毛塗り風乾処理したもの、フリコート33（アメリカ・フリコートコーポレーテッド製のシロキサン構造を含む界面離型剤）を塗布後170℃×20分焼付処理したもの及び無処理のアルミニウム板計3枚を90mm×60mmの角金型底面に処理面を上にして横に並べてしき、その上に上記弗案ゴム組成物の混練物を充填し、良好な離型性を有する上金型をかぶせ170℃×10分間、30kg/cm²の圧力で加圧成形する。成形品ゴム層の厚さは約1mmである。成形後アルミニウム板とゴムを剥離しない様に取り扱い上記3枚のアルミニウム板のところで切断して長さ60mm、巾30mmのテストピース3枚を作り、これらの180°剥離強度を測定する。

結果を以下に示す。

-43-

6 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発明者

表木市下穂積3丁目10番2号
甲 佐 賀 一 郎

摂津市一津屋700 江風寮
新 庄 正 義

(2) 代理人

大阪市東区平野町2の10 平和ビル
(7651) 弁理士 掛 樋 悠 路



特開 昭52-36588 (12)

本発明離型剤で処理したもの 30g/cm

フリコート33で処理したもの 51g/cm

無処理のもの 355g/cm

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二
(ほか1名)



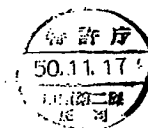
手 続 補 正 書 (自発)

昭和50年11月14日

特許庁長官 斎 藤 英 雄 殿



1. 事件の表示
昭和50年特許願第113440号
2. 発明の名称
離型剤
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 オオサカ市キタナカノグレンハンキョウビル
大阪市北区柳田8番地新阪急ビル
名称 (285) ダイキン工業株式会社
4. 代理人
大阪市東区平野町2の10 平和ビル内 電話06-203-0941
(6521) 弁理士 三 枝 英 二
5. 補正命令の日付
自 発
6. 補正により増加する発明の数
7. 補正の対象
明細書中発明の詳細な説明の項
8. 補正の内容



別紙添附の通り

補 正 の 内 容

- (1) 明細書中第6頁第3行「挙げられる。」とあるを「挙げられる。また本発明の組成物は物品の一時的な密着を防止するいわゆるアンチプロツッキング剤としての優れた効果も有している。」と訂正する。
- (2) 明細書中第8頁下から第5～3行「Xがアルキル………を有し、」とあるを「Xが置換基ZとしてOH、 $-OCH_2COOH$ 等の極性原子団を有する $-CH_2CH(Z)C_mH_{2m}$ -基であるか又は $-SO_2N(R')C_6H_{2g}$ -基で、」と訂正する。
- (3) 明細書中第20頁第1行「酢酸ビニル樹脂」とあるを「酢酸ビニル樹脂、パラフィン等のワックス類」と訂正する。

(以 上)

THIS PAGE BLANK (USPTO